



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA
"GAILEO GALILEI"
CORSO DI LAUREA IN FISICA

NANOSTRUTTURE CRISTALLINE DI LEGA IN FILM SOTTILI DI AU-CO DEPOSITATI PER SPUTTERING

Laureando:
DARIO FIORE MOSCA

Relatore:
Prof. CHIARA MAURIZIO

Anno accademico 2015/2016

Ai miei genitori

Sommario

I film sottili di spessore nanometrico hanno peculiari proprietà fisiche non immediatamente riconducibili a quelle dei corrispondenti sistemi macroscopici. La loro dimensione ridotta in una direzione spaziale, combinata con metodi di preparazione specifici, consentono di realizzare materiali compositi termodinamicamente instabili in fase estesa, le cui proprietà ottiche e magnetiche dipendono dalla specifica nanostruttura. Ne è un esempio la lega bimetallica Au-Co. In forma nanostrutturata, questo materiale è un promettente sistema magnetoplasmonico, in cui in cioè le proprietà ottiche possono essere opportunamente modificate dall'azione di un campo magnetico, con possibili future applicazioni nel campo della sensoristica. La tesi consiste nello studio, tramite diffrazione di raggi X, della struttura cristallina di film sottili di Au-Co cresciuti per deposizione da fase vapore nelle prime fasi di crescita.

INDICE

1	INTRODUZIONE	1
2	DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI PER SPUTTERING	3
2.1	SPUTTERING	3
2.2	LEGGE DI PASCHEN	4
2.2.1	SPUTTERING YIELD	5
2.2.2	SPUTTERING RATE	6
2.3	MAGNETRON SPUTTERING	6
3	DIFFRAZIONE X E METODI DI INDAGINE	7
3.1	CONDIZIONI PER LA DIFFRAZIONE	7
3.1.1	LEGGE DI BRAGG	7
3.1.2	CONDIZIONI DI VON LAUE E FATTORE DI STRUTTURA	8
3.1.3	FATTORE DI STRUTTURA DEL RETICOLO FCC	9
3.2	STRUMENTAZIONE E METODI DI INDAGINE	10
3.2.1	ANALISI IN SCANSIONE ω - 2θ	10
3.2.2	ANALISI AD INCIDENZA RADENTE	12
4	CARATTERIZZAZIONE DELLA LEGA DI AuCo	15
4.1	PRODUZIONE DEI CAMPIONI	15
4.2	ANALISI IN $\omega - 2\theta$	16
4.2.1	LEGGE DI VEGARD	20
4.2.2	ANALISI FILM CON SPESSORI E COMPOSIZIONI DIFFERENTI	21
4.3	ANALISI AD INCIDENZA RADENTE	22
4.4	CONCLUSIONI	29
	APPENDICE	31
.0.1	DATI ANALISI $\omega - 2\theta$	31
	BIBLIOGRAFIA	32

Capitolo 1

INTRODUZIONE

Parte dei progressi scientifico-tecnologici degli ultimi anni è legata ai materiali nanostrutturati, le cui funzionalità, legate alle loro dimensioni ridotte ed alla loro composizione, portano a proprietà altrimenti non ottenibili con sistemi macroscopici. In quest'ambito, nanosistemi con proprietà *magnetoplasmoniche* sono diventati un settore di ricerca molto attivo [2]. Il termine *magnetoplasmonica* venne coniato in seguito alle scoperte dei plasmoni di superficie dei metalli¹ e si riferisce a sistemi nanostrutturati in cui si combinano le funzionalità plasmoniche a quelle magnetiche.

Per comprendere meglio è necessario introdurre il concetto di *risonanza plasmonica superficiale* (SPR, Surface Plasmon Resonance). La risonanza plasmonica superficiale si osserva quando un metallo in forma di film sottile o di nanoparticella, immerso in un dielettrico, è investito da radiazione elettromagnetica nella regione del visibile. In tal caso il campo elettrico della radiazione incidente mette in oscillazione il gas di elettroni liberi presente nel metallo. Quest'oscillazione determina una carica netta non nulla in prossimità della superficie di separazione tra metallo e dielettrico, che oscilla nel tempo alla stessa frequenza dell'onda incidente. La frequenza di risonanza, e quindi l'energia del plasmone, dipende dai dettagli della nanostruttura metallica e dalle funzioni dielettriche del metallo e del dielettrico.

I plasmoni di superficie sono in grado di confinare il campo elettromagnetico in volumi (affacciati all'interfaccia) nanoscopici con un conseguente potenziamento del campo locale a cui segue un incremento delle interazioni della luce con le molecole. I plasmoni di superficie sono estremamente sensibili alle proprietà ottiche (indice di rifrazione) del mezzo che ricopre il metallo, permettendo numerose applicazioni nell'ambito dei nanophotonic chips. Per questo motivo sono stati studiati anche in relazione ad agenti esterni, come ad esempio un campo magnetico, dal momento che questo permette di modificare le proprietà ottiche in relazione alla sua intensità e direzione.

La seguente tesi si incentra sulla lega di oro-cobalto, costituita dai migliori materiali in quanto a proprietà plasmoniche e magnetiche rispettivamente; difatti lavori quali [1], [3] hanno messo in luce come leghe composte da un metallo nobile ed un ferromagnete siano sistemi molto promettenti per le proprietà magnetoplasmoniche. E' dagli anni '80 circa che si è iniziato a studiare questo tipo di lega. In letteratura, uno dei primi lavori, è del 1985 di Okamoto e collaboratori [4]. Questo mise in mostra come a basse temperature

¹E' del 1968 la scoperta da parte di W. Otto della risonanza plasmonica

Au e Co siano immiscibili, mentre a partire da $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ si formi la lega con struttura Cubica a Facce Centrate con una percentuale di atomi di Cobalto del 25% circa.

A questo proposito, la nanostrutturazione, combinata con l'utilizzo di tecniche di sintesi che lavorano fuori dall'equilibrio termodinamico, rende possibile la formazione di nanostrutture di lega FCC metastabile.

A partire dai risultati ottenuti in uno studio recente [1] l'obiettivo della tesi è di andare ad indagare come i primi strati di lega Au-Co di film sottili, depositati per sputtering, possano essere influenzati dal substrato su cui il film viene cresciuto, focalizzandoci in particolar modo sulle caratteristiche strutturali.

La tesi è così strutturata: Nel capitolo "**Deposizione di film sottili per sputtering**" verrà presentata la tecnica usata per depositare il film di Au-Co, approfondendo in particolare le grandezze fisiche ed i parametri sperimentali ad essa legati. Nel capitolo "**Diffrazione X e metodi di indagine**" si passerà all'indagine di reticoli cristallini per mezzo di diffrazione di raggi X, dopodiché ci si focalizzerà sulle tecniche sperimentali più comuni ed usate per caratterizzare i campioni. Nel capitolo: "**Caratterizzazione della lega di AuCo**", dopo aver presentato i risultati ottenuti, si procederà con l'analisi e le relative considerazioni. Infine nelle "**Conclusioni**" vengono riassunti e discussi i metodi di analisi ed i risultati ottenuti.

Capitolo 2

DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI PER SPUTTERING

Con l' acronimo PVD (Physical Vapour Deposition) si intendono tutte quelle tecniche di deposizione da vapori di tipo fisico ampiamente utilizzate per processi di sintesi di film sottili. Queste comprendono ad esempio tecniche come le *Thermal/Electron beam evaporation*, *laser ablation*, *sputter deposition* e altre ancora. I film di AuCo, nello specifico, sono stati ottenuti con la tecnica nota come **magnetron sputtering** di cui vengono descritti i principi fisici nei prossimi paragrafi.

2.1 SPUTTERING

Il motivo per cui lo sputtering rientra nelle PVD (basate sul plasma) risiede nel fatto che il flusso di atomi con cui viene fatto crescere il film è ricavato per erosione fisica di un materiale solido, il *target*, attraverso il bombardamento da parte di particelle energetiche, solitamente ioni, con energie generalmente inferiori a 1 keV.

Questa tecnica è tra le più usate per la deposizione di film sottili in quanto garantisce un buon controllo dello spessore e della composizione del film, nonché un' ottima riproducibilità dei campioni. Uno schema di un tipico apparato per plasma sputtering è riportato di seguito nella Figura 2.1.

Come si vede, il target del materiale da depositare è direzionato verso il substrato. Entrambi sono inoltre posti all' interno di una camera in cui viene creato un vuoto base dell' ordine di $10^{-7} \div 10^{-8}$ mbar e dove, in seguito, viene immesso il gas di lavoro, solitamente Ar o Xe, ad una pressione parziale tra $(1 - 7) \times 10^{-3}$ mbar. Questo range di pressioni e la differenza di potenziale tra il target e il substrato determinano le condizioni adatte per l'accensione del plasma, un gas parzialmente ionizzato che globalmente si presenta quasi neutro e la cui presenza di particelle cariche è dovuta principalmente alle collisioni anelastiche tra gli elettroni e gli atomi neutri, con la conseguente ionizzazione di questi ultimi. E' questo gas che erode progressivamente il target e che consente di depositare sul substrato parte degli atomi asportati dal target. E' interessante osservare inoltre che gli urti che avvengono all'interno del plasma inducono transizioni ottiche che lo rendono luminescente. Si parla allora di *scarica a bagliore*.

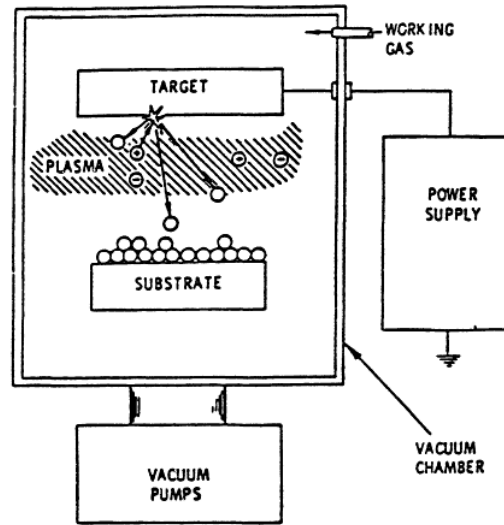


Figura 2.1: Schema a diodo di una camera per sputtering

2.2 LEGGE DI PASCHEN

Il modo più semplice di innescare una scarica a bagliore è quello di affacciare due elettrodi piani in presenza di un gas rarefatto. Allora la differenza di potenziale necessaria per accendere il plasma, chiamata *Breakdown Voltage* ed indicata con V_B , è data dalla Legge di Paschen. Questa permette di determinare il potenziale di innesco in funzione del prodotto $p \cdot d$ dove p è la pressione del gas, mentre d è la distanza tra gli elettrodi. In Figura 2.2 sono riportate tipiche curve sperimentali per gas di lavoro differenti. E' importante notare come si abbia un minimo V_{min} per ognuna delle curve. Questo è intuibile: infatti per valori troppo grandi di $p \cdot d$ si ha che le collisioni degli elettroni sono troppo frequenti e non permettono loro di acquisire energia sufficiente a ionizzare il gas. Viceversa per valori di $p \cdot d$ troppo bassi si ha che il cammino libero medio è sufficientemente alto da far sì che gli elettroni giungano all' anodo senza ionizzare il gas.

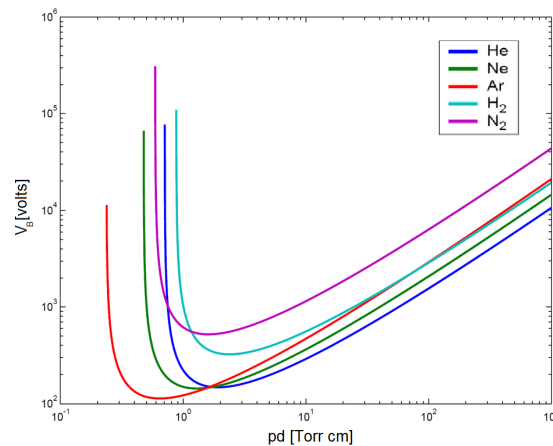


Figura 2.2: Curve di Paschen per gas differenti

Successivamente all' innesco, il plasma si porta in uno stato stazionario grazie all'

emissione di elettroni secondari prodotti quando le cariche libere urtano le superfici degli elettrodi. Sono proprio questi elettroni che attraverso collisioni anelastiche del tipo $e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+$ permettono l' autosostentamento del plasma. Ovviamente questi processi devono avvenire con la stessa frequenza e in numero circa uguale a tutti i fenomeni di perdita delle specie cariche, come i processi di ricombinazione di elettrone-ione o di perdita di cariche libere alle pareti.

Le grandezze che caratterizzano il plasma di lavoro sono:

GRADO DI IONIZZAZIONE Ossia *Numero di ioni/Numero totale di particelle* che nel caso dei plasmi usati per la crescita di film sottili varia tra 10^{-3} e 10^{-6} .

DENSITÀ IONICA *Numero di Ioni/Volume* , in questo caso si hanno valori tra i 10^8 e i 10^{12} ioni/cm³

Come detto sopra, è proprio il plasma la fonte di ioni che bombarda il target provocandone l' erosione in seguito all'applicazione di un campo elettrico accelerante. Le particelle emesse dal target a seguito dell'impatto si depositano sul substrato. La microstruttura del rivestimento dipenderà quindi non solo dalla pressione, come già evidenziato, ma anche dalla distanza target-substrato. Tuttavia gli atomi da depositare non sono le uniche specie prodotte dal momento che l'urto degli ioni può generare eventi ben distinti causando disturbo alla crescita del film. Tra questi ricordiamo ad esempio la *riflessione degli ioni incidenti* (anche detti *reflected neutrals*), la *neutralizzazione* e il riscaldamento legato agli urti tra le particelle energetiche e gli elettrodi.

Nei prossimi paragrafi sono trattati i parametri caratteristici del processo di sputtering.

2.2.1 SPUTTERING YIELD

E' la grandezza che quantifica il rapporto tra il numero totale di particelle emesse in tutte le direzioni e il numero di ioni incidenti con energia pari ad E per angolo di incidenza θ_{in} . Sperimentalmente è possibile ricavarne un'espressione ad incidenza normale $Y(E)$ ($\theta_{in} = 0^\circ$) data da:

$$Y(E) = 0.42 \frac{\alpha_s Q_s S_n(E)}{U_0(1 + 0.35 U_0 S_e(\epsilon))} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{2.8} \quad (2.1)$$

Con E energia cinetica degli ioni, Q_s parametro sperimentale che dipende solo dal materiale bersaglio, α_s parametro che dipende dal rapporto tra la massa del target M_t e quella dello ione incidente M_i , U_0 energia di legame superficiale ed E_{th} energia di soglia per lo sputtering. Infine $S_n(E)$ è lo *Stopping power* "nucleare" e descrive la perdita media di energia da parte dello ione all' interno del materiale bersaglio per unità di percorso, così come anche $S_e(\epsilon)$ è lo stopping power, ma riferito agli elettroni.

In Figura 2.2.1 è possibile osservare la variazione dello Sputtering Yield degli ioni Ar in funzione della massa del target e quindi la dipendenza dall' inverso di quest'ultima.

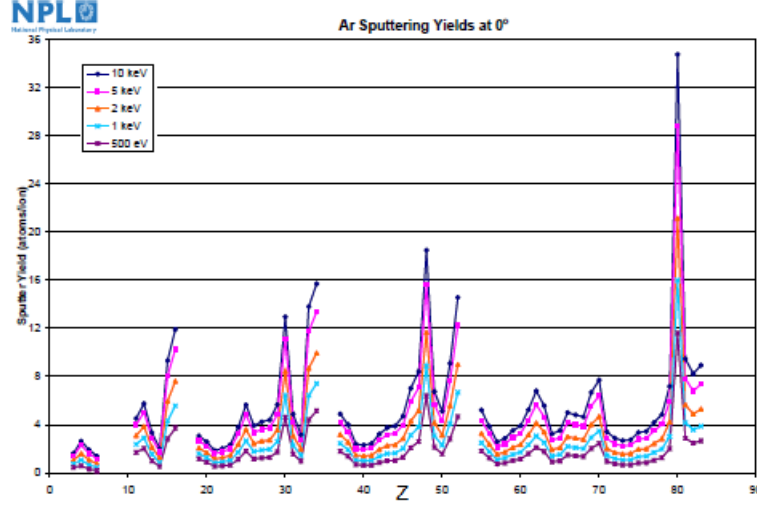


Figura 2.3: Dipendenza della resa di sputtering per gli ioni Ar, ad incidenza normale, dal numero atomico del target [14]

2.2.2 SPUTTERING RATE

Lo Sputtering Rate è il parametro che quantifica il tasso di crescita del film sul substrato dal momento che dà indicazione della velocità con cui viene eroso il target (si misura in $\text{\AA}/\text{s}$). Questo dipende da alcuni parametri dell'apparato sperimentale ed è legato allo Sputtering Yield dalla seguente relazione

$$R = \frac{JY(E)M_t}{eN_a\rho} \quad (2.2)$$

Con J densità di *corrente ionica* sul target in (mA/cm^2), ρ è la densità del target (gr/cm^3), M_t massa molare del target, e carica elettrica ed N_a è il Numero di Avogadro. Nel nostro caso si avevano valori: $R \simeq 2 \text{ \AA}/\text{s}$.

2.3 MAGNETRON SPUTTERING

La densità del plasma può aumentare se le cariche sono confinate per mezzo di un campo magnetico. In questo caso il processo che ne fa uso viene definito *Magnetron Sputtering*. Questo è caratterizzato, a parità di altri parametri di deposizione, da velocità di deposizione più elevate. Inoltre il confinamento incrementa notevolmente la corrente catodica e di conseguenza lo sputtering rate.

Capitolo 3

DIFFRAZIONE X E METODI DI INDAGINE

La struttura cristallina viene studiata per mezzo della diffrazione di fotoni, neutroni ed elettroni con gli atomi costituenti il reticolo cristallino, purchè la loro energia sia tale che la lunghezza d'onda corrispondente sia paragonabile al parametro reticolare (tipicamente nel range della frazione di nanometro). Nel caso dei fotoni, l'intervallo energetico utile varia tra qualche KeV e qualche decina di KeV. Tale intervallo è quindi nella regione dei raggi X.

I fotoni X incidenti sul campione possono interagire con gli atomi che lo costituiscono tramite urti anelastici o elastici. Nel primo caso ricadono ad esempio lo scattering Compton o la fotoemissione, e sono, in generale, tutte interazioni in cui il modulo del vettore d'onda incidente $|\mathbf{k}|$ non è conservato. Nel secondo caso invece si ha che questo si conserva e si parla invece di scattering Thomson. E' proprio questo tipo di interazione che è alla base della diffrazione dei raggi X da parte di un reticolo cristallino.

3.1 CONDIZIONI PER LA DIFFRAZIONE

3.1.1 LEGGE DI BRAGG

W.H. Bragg e W.L. Bragg nel 1913 formularono una prima semplice spiegazione della diffrazione di raggi X da un cristallo.

Nel modello di Bragg si suppone che l'onda incidente sia un'onda piana che interagisce con piani paralleli, con ogni piano che riflette **specularmente** solo una piccola frazione della radiazione. Si osserva di conseguenza un fascio diffratto solo quando le riflessioni da questi piani paralleli di atomi interferiscono costruttivamente. Allora si ricava, indicando con θ l'angolo di incidenza,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Con $n = 1, 2, 3, \dots$. Questa è la **Legge di Bragg**, che può essere soddisfatta solo per lunghezze d'onda $\lambda < 2d$.

Una formulazione equivalente della diffrazione da un cristallo venne elaborata da Max Von Laue e porta il suo nome.

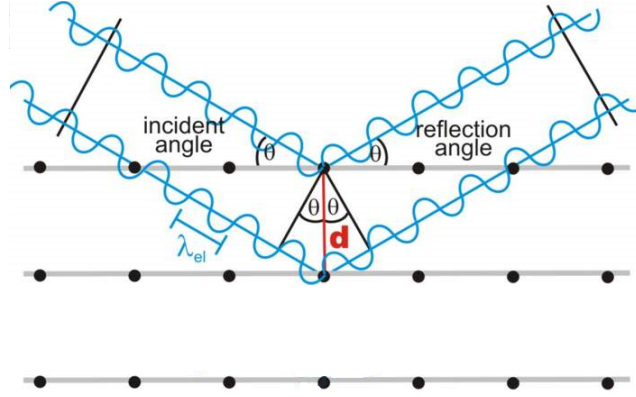


Figura 3.1: Derivazione della legge di Bragg

3.1.2 CONDIZIONI DI VON LAUE E FATTORE DI STRUTTURA

Dati tre vettori $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ non paralleli tra loro si definisce un reticolo come insieme dei punti dello spazio le cui coordinate sono identificate da $\mathbf{R} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ con u_1, u_2, u_3 interi. I tre vettori $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sono i vettori di base che definiscono la cella unitaria del reticolo, ossia il solido che, se traslato ripetutamente di \mathbf{R} (con u_i interi), ricopre completamente lo spazio. Il cristallo come materiale fisico è definito a partire da un reticolo ed una base, dove per base si intende un insieme di atomi in posizioni definite all'interno della cella unitaria. La periodicità traslazionale del reticolo garantisce di conseguenza la periodicità delle proprietà atomiche come la densità elettronica $n(\mathbf{r})$. Questa è allora esprimibile in Serie di Fourier come

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Dove si è introdotto il vettore $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$. L'insieme dei vettori \mathbf{G} costituisce un reticolo, chiamato *reticolo reciproco*, i cui vettori di base sono i \mathbf{b}_i definiti:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (3.3)$$

La relazione tra i vettori di base del reticolo diretto e del reticolo reciproco è tale che:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.4)$$

e garantisce che $n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = n(\mathbf{r})$.

Vediamo ora come si ricavano le condizioni di Von Laue. Con riferimento alla Figura 3.2 consideriamo l'onda incidente come un'onda piana con vettore d'onda $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}_0$ e quella diffratta ad una distanza \mathbf{r} come un'onda piana con $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}$, con \mathbf{n}_0 e \mathbf{n} versori.

L'ampiezza totale dei vettori campo elettrico o magnetico nell'onda elettromagnetica diffratta è proporzionale all'integrale che definisce l'**ampiezza di diffusione** F dal campione cristallino:

$$F = \int n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] dV \quad (3.5)$$

Ora è necessario tenere conto che la densità elettronica $n(\mathbf{r})$ è non nulla ovunque salvo in prossimità dei punti specifici dove si trovano gli atomi del metallo. Tali punti sono

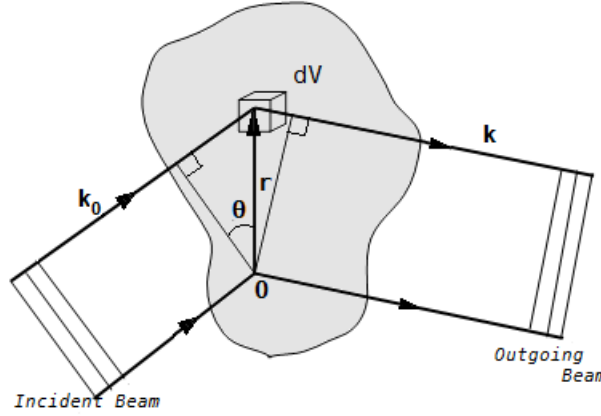


Figura 3.2: Derivazione dell'ampiezza di diffrazione da un reticolo cristallino

individuati da vettori del tipo $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$, in cui \mathbf{R}_n individua la cella unitaria n-esima e \mathbf{r}_j la posizione dell'atomo j-esimo in tale cella. Perciò F diventa

$$F = \sum_n \exp[-i(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)] \left(\sum_j f_j(\Delta\mathbf{k}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \quad (3.6)$$

Il termine tra parentesi è il **fattore di struttura** ed è di fondamentale importanza nell'analisi dei picchi di diffrazione come verrà evidenziato successivamente. Mentre nell'espressione

$$f_j(\Delta\mathbf{k}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp[-i(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)] dV \quad (3.7)$$

è il **fattore di forma atomico** che descrive le proprietà della nube elettronica dell'atomo.

Poiché in un cristallo macroscopico il numero di celle è enorme, (ad esempio per un cubo di Au di lato $1\mu m$ ci sono 10^{10} celle elementari) F è non nulla solo se

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (3.8)$$

Questa è la condizione di Laue, che si può dimostrare essere equivalente alla condizione di Bragg.

Un'ultima considerazione riguarda la larghezza dei picchi di diffrazione, si può dimostrare che nel caso semplice di reticolo monoatomico, la larghezza dei picchi per un cristallo di dimensioni infinite si riduce ad un punto ¹, mentre non appena si considera un reticolo di dimensioni finite la larghezza dei picchi aumenta. Quindi le dimensioni finite del cristallo sono responsabili (in parte) della dimensione dei picchi misurata.

3.1.3 FATTORE DI STRUTTURA DEL RETICOLO FCC

Il fattore di struttura è di fondamentale importanza nell'analisi di uno spettro di diffrazione per via delle regole di selezione ad esso legate. Poiché la letteratura suggerisce che

¹La funzione che descrive l'intensità diffratta è una somma di Delta di Dirac [11]

la struttura cristallina fcc sia favorita nella formazione della lega metastabile Au-Co, e' utile analizzarne il fattore di struttura. Per un reticolo monoatomico fcc, con riferimento alla cella cubica di lato pari al parametro reticolare ²(vedi figura) si ha:

$$S(v_1, v_2, v_3) = f[1 + \exp[-i\pi(v_2 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_2 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_2 + v_3)]]$$

$$= \begin{cases} 4f & \text{se tutti gli indici sono pari/dispari} \\ 0 & \text{se gli indici sono misti} \end{cases} \quad (3.9)$$

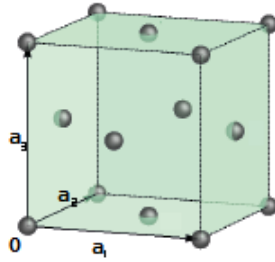


Figura 3.3: Reticolo cubico a facce centrate

Le regole di selezione si manifestano nel caso dell' FCC nell'impossibilità di osservare i picchi relativi ai piani cristallini con indici sia pari che dispari e sono quindi di grande utilità nell'identificazione della struttura cristallina.

Consideriamo ora il caso in cui si abbiano due specie atomiche, che per semplicità chiameremo A e B, tali per cui queste costituiscano un cristallo fcc di composizione A_x/B_{1-x} e tali che la probabilità di trovare la specie atomica A in un certo sito reticolare sia x. Cioè essa dipende solo dalla composizione media del cristallo ed e' completamente scorrelata dalla probabilità di trovare A in un altro qualunque sito definito. In questo caso si dice che il cristallo e' una **soluzione solida**. In tal caso vale ancora la formula 3.9, purchè il fattore di forma atomico f sia sostituito dalla media dei due fattori di forma, pesata per la composizione della lega:

$$f = x f_A + (1 - x) f_B \quad (3.10)$$

3.2 STRUMENTAZIONE E METODI DI INDAGINE

3.2.1 ANALISI IN SCANSIONE ω - 2θ

Per l'esperimento abbiamo usato il diffrattometro Philips X'Pert Pro del Dipartimento di Fisica e Astronomia. Questo utilizza come sorgente di raggi X un fototubo di rame, il cui funzionamento si basa sul fenomeno della *fluorescenza X*, ossia l'emissione di un fotone X di lunghezza d'onda caratteristica del materiale a seguito di una transizione di un elettrone da un livello più elevato ad un livello profondo. La produzione di raggi X per fluorescenza necessita quindi la ionizzazione dei livelli profondi, così che questo,

²la quale ha una base costituita da 4 atomi nelle posizioni $(0, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

diseccitandosi, emetta radiazione alla lunghezza d'onda $\lambda = \frac{ch}{\Delta E}$ dove c è la velocità della luce e h la costante di Planck.

Il fototubo sfrutta un fascio di elettroni energetici prodotti per emissione termoionica da un catodo caldo in cui circola una corrente di 40mA. Questi vengono accelerati con una d.d.p. di 40 kV e collidono contro il target di Cu. Più del 99% dell'energia cinetica acquistata viene trasformata in calore ed il restante in raggi X; per cui, per evitare un rapido deterioramento del target, l'anodo è costantemente raffreddato tramite un circuito idraulico. La radiazione prodotta dall'interazione degli elettroni con il Cu ha due componenti:

Continua : E' la cosiddetta radiazione di frenamento o **Bremsstrahlung**, dovuta alla decelerazione degli elettroni quando questi interagiscono con i nuclei carichi positivamente.

Discreta : E' quella più intensa ed è legata alla fluorescenza X, come descritto in precedenza. Nel caso del rame le due righe di emissione "principali", che sono quelle usate come sonda dall'apparato, sono le $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.³ Le energie sono rispettivamente di 8.054 KeV e 8.034 KeV che corrispondono a lunghezze d'onda di 1.5405 Å e 1.5444 Å.

La radiazione successivamente fuoriesce dal fototubo attraverso una fenditura verticale, che seleziona un angolo di 1/8 di grado; dopodichè questa viene collimata verso il campione tramite uno specchio collimatore. Infine c'è il rivelatore che nel nostro caso è una camera a ionizzazione, davanti alla quale sono poste due famiglie di fenditure tra loro ortogonali così da definire l'angolo solido con cui la radiazione diffratta colpisce il detector.

Una configurazione spesso usata per studiare la riflessione di Bragg è in ω - 2θ ed il suo principio di funzionamento è mostrato in Figura 3.4 a).

Il campione è posizionato al centro dello strumento e il fascio di raggi X vi incide ad un angolo θ rispetto al piano su cui questo giace, così come anche il detector è posto ad un angolo θ . La scansione avviene con una rotazione simultanea del campione e del detector, con il primo che ruota in senso orario, mentre il secondo in verso antiorario in modo che $\omega = 2\theta$. Nelle misure acquisite con questa configurazione il vettore di scattering $\Delta \mathbf{k}$ è costantemente perpendicolare alla superficie, indi per cui i segnali osservati sono relativi alla diffrazione da piani reticolari ad essa paralleli.

Un fattore importante nelle misure di diffrazione è il *Coefficiente di attenuazione lineare* μ definito a partire dalla *Legge di Lambert-Beer*: $I(l) = I_0 \exp(-\mu l)$, con I_0 intensità della radiazione incidente ed l la distanza percorsa all'interno del campione e dipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente, così come dalla composizione chimica del campione e dalla sua densità. Nel nostro caso il valore del coefficiente di assorbimento, riferito ad una radiazione di 8 KeV, per l'Au è: $4,040 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ mentre per il Co è⁴ : $2,891 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

A partire da μ viene definita la *lunghezza di penetrazione* $\tau = 1/\mu$, che, per i valori calcolati è per l'Au $2,47 \mu\text{m}$ cm e per il Co $3,46 \mu\text{m}$. Considerando che il deposito

³Corrispondono a transizioni elettroniche dal livello 2p (con $\Delta l = \pm 1$) al livello 1s

⁴Dal momento che la $\rho_{Au} \simeq 19,5 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{Co} \simeq 8,9 \text{ g/cm}^3$ [10]

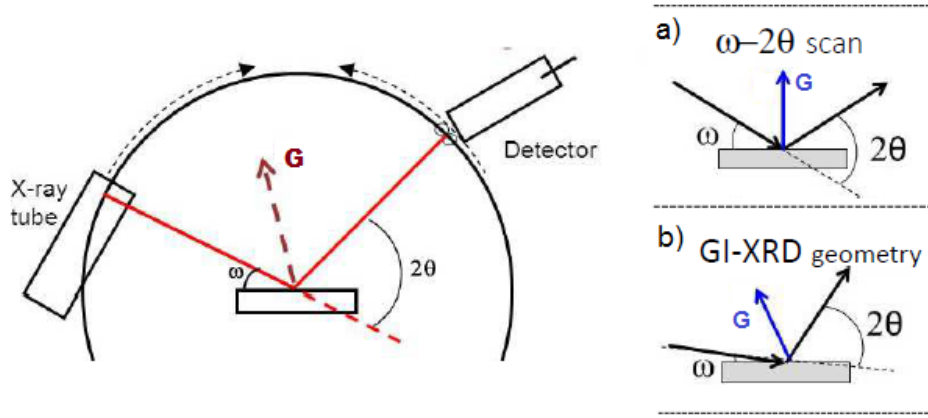


Figura 3.4: Sulla sinistra la definizione di ω e θ . In a) la geometria adottata nella scansione $\omega - 2\theta$. In b) la geometria relativa alla configurazione ad incidenza radente.

metallico nel nostro caso è di qualche nm, allora la radiazione penetra nel substrato e, con substrati di Si o silice amorfa, la lunghezza di penetrazione risulta essere di qualche decina di μm . L'intervallo di scansione usato per questa analisi è tra i 25° e i 50° .

3.2.2 ANALISI AD INCIDENZA RADENTE

Come detto nel paragrafo precedente la lunghezza di penetrazione del fascio incidente, essendo di qualche μm , comporta un notevole contributo al segnale rivelato da parte del substrato. Una tecnica sperimentale che permette di risolvere questa complicazione è la *Configurazione ad incidenza radente*, indicata anche come GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) e mostrata in Figura 3.4 b).

I raggi X manifestano riflessione totale ad angoli piccoli come conseguenza del valore dell'indice di rifrazione che risulta essere minore di 1. Infatti, alle frequenze tipiche dei raggi X, l'indice di rifrazione è esprimibile come $n = 1 - \delta + i\beta$ dove $\delta \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ e $0 < \beta \ll 1$.

Sappiamo allora che in ottica vale la **Legge di Snell** : $\sin(\phi_i)n_i = \sin(\phi_r)n_r$ ⁵. Approssimando l'indice di rifrazione dell'aria come 1 ed imponendo la condizione di riflessione: $\sin(\phi_r) = 1$ si ricava che l'angolo critico, valutato invece rispetto al piano di riflessione, è: $\cos(\theta_c) = n_r = 1 - \delta$. I valori ad energia di 8 KeV per i costituenti della lega sono: $\delta(\text{Au}) = 5 \cdot 10^{-5}$ e $\delta(\text{Co}) = 2 \cdot 10^{-5}$ da cui si ricava il valore dell'angolo critico $\theta_c \simeq 0,4^\circ \div 0,6^\circ$. L'angolo viene scelto leggermente maggiore di $0,6^\circ$ (nel nostro caso era $0,8^\circ$) così che la profondità di penetrazione sia, per un film omogeneo di AuCo, di circa 40 nm. E' evidente come, lavorando ad incidenza radente, si riescano a sondare molto più efficientemente i layer superficiali.

Al disotto dell'angolo critico si ha quindi riflessione della radiazione incidente. Queste proprietà vengono sfruttate nella GIXRD per massimizzare il segnale di diffrazione del

⁵ ϕ è l'angolo tra la normale al piano che divide i due mezzi e la direzione di propagazione della radiazione, invece i ed r stanno per *incidente* e *riflessa*.

film superficiale rispetto al segnale relativo alla diffusione X del substrato. In questa configurazione l'angolo di incidenza rimane quindi fisso, mentre il detector ruota misurando l'intensità diffratta in funzione dell'angolo di scattering 2θ . Ciò implica che il vettore di scattering non ha sempre la stessa direzione rispetto alla superficie del campione, come invece succedeva prima, e di conseguenza si sondano piani reticolari che non hanno una direzione definita con la superficie.

Capitolo 4

CARATTERIZZAZIONE DELLA LEGA DI AuCo

In questa sezione, dopo aver descritto brevemente il modo in cui sono stati preparati i campioni, si presentano i risultati dell'esperimento di diffrazione condotto su film sottili di Au-Co. L'obiettivo è di capire se le strutture cristalline che si formano nel film Au-Co risentono del tipo di substrato sul quale vengono depositate.

4.1 PRODUZIONE DEI CAMPIONI

Sono stati prodotti 4 differenti campioni con layer di oro-cobalto per sputtering. Di questo set di campioni 3 hanno come substrato SiO_2 amorfa, mentre l'ultimo ha un substrato di Si.

Nel corso del capitolo vi si farà riferimento nel seguente modo:

Au1Co1_1: Substrato di SiO_2 con 15 nm di lega Au1Co1.

Au1Co1_10nmAu: Substrato di SiO_2 con 10 nm di Au e sopra 15 nm di lega Au1Co1.

Au1Co1_10nmCo: Substrato di SiO_2 con 10 nm di Co e sopra 15 nm di lega Au1Co1.

Au1Co1_Si: Substrato di Si con 15 nm di lega Au1Co1.

Inoltre sono stati analizzati campioni prodotti precedentemente con composizioni di Au e Co nella lega in proporzioni 1:2, 2:1, 1:1 e con spessori di 15 nm, 30 nm, 100 nm depositati su SiO_2 amorfa. Verrà sempre esplicitato lo spessore, mentre ci si riferirà alle diverse composizioni nel seguente modo:

Au1Co1: Per pari concentrazione di Au e Co.

Au1Co2: Se la concentrazione di Co è il doppio di quella di Au.

Au2Co1: Se la concentrazione di Au è il doppio di quella di Co.

Nel processo di deposizione per sputtering è stato usato gas Argon alla pressione di 5×10^{-5} mbar. L'oro è stato depositato con una sorgente a radio-frequenza (RF),

impostando la potenza a 40 W. Nel caso del cobalto (puro al 99,95%) è stata usata una sorgente di magnetron sputtering a corrente diretta (DC) con potenza di 54 W. Allora il tipico deposition rate, per questi valori e per l'apparato sperimentale, è intorno agli 1-2 Å/s. Le sorgenti inoltre erano inclinate di circa 30° rispetto all'asse normale alla superficie del campione per consentire la deposizione simultanea dei due metalli mentre il campione era posto su di una piattaforma rotante in modo da permettere che questo venisse ricoperto omogeneamente. Lo spessore dei campioni è stato misurato usando l'AFM (Atomic Force Microscopy) in fase di calibrazione dell'apparato per poter stimare lo sputtering rate dei singoli target di Au e Co.

4.2 ANALISI IN $\omega - 2\theta$

Riportiamo di seguito gli spettri ottenuti in configurazione $\omega - 2\theta$, precisando che il tempo di integrazione del detector era lo stesso per tutte le acquisizioni.

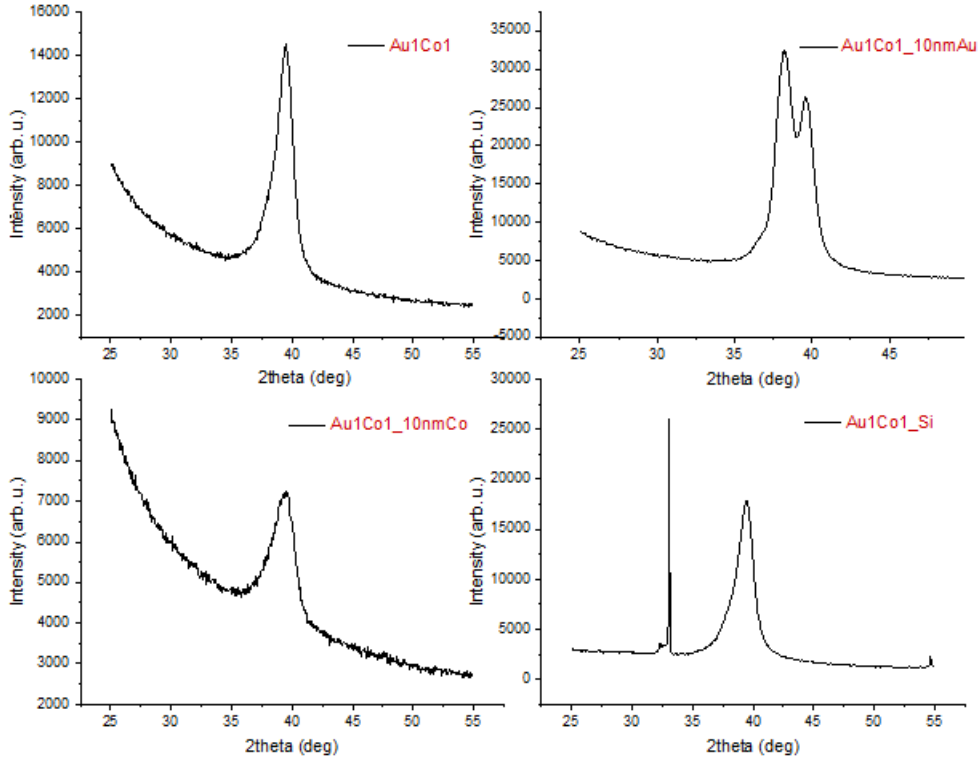


Figura 4.1: Segnale di diffrazione dei campioni in configurazione $\omega/2\theta$

In tutti i casi si osserva un segnale evidente di diffrazione, segno che ci sono dei piani paralleli alla superficie. I dati sono stati analizzati con il programma Origin Lab 2016 usando una funzione parabolica per sottrarre il fondo dovuto al substrato, mentre i picchi sono stati interpolati con una funzione Lorentziana di equazione

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(\theta - \theta_0)^2 + w^2} \quad (4.1)$$

con y_0 offset, $2\theta_0$ centroide, w FWHM¹ e A area.

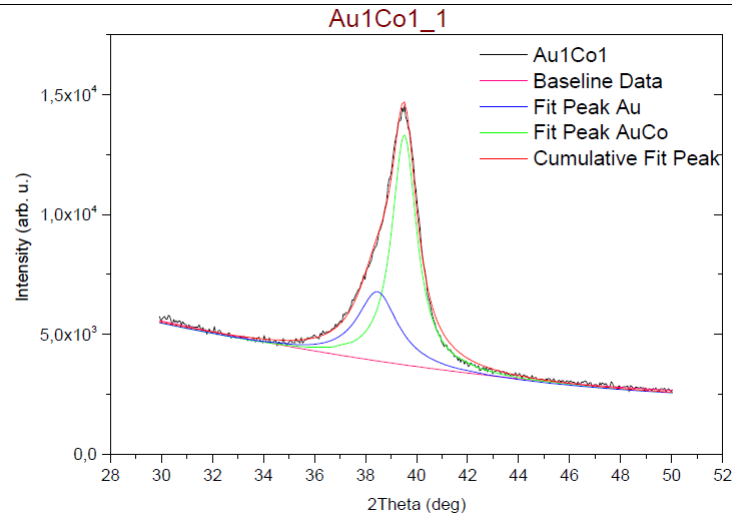


Figura 4.2: Fit campione *Au1Co1_1*

Soffermandoci sulla Figura 4.2 è possibile vedere come il picco osservato sia in realtà la sovrapposizione di due picchi differenti. Questo è lampante nel momento in cui si prova a fare un fit con un solo picco, come è stato fatto e riportato in Figura 4.2 e da cui si evince come la curva interpolante si discosti notevolmente dai dati sperimentali. Ma allora questo significa allora che al segnale di diffrazione contribuiscono due fasi diverse.

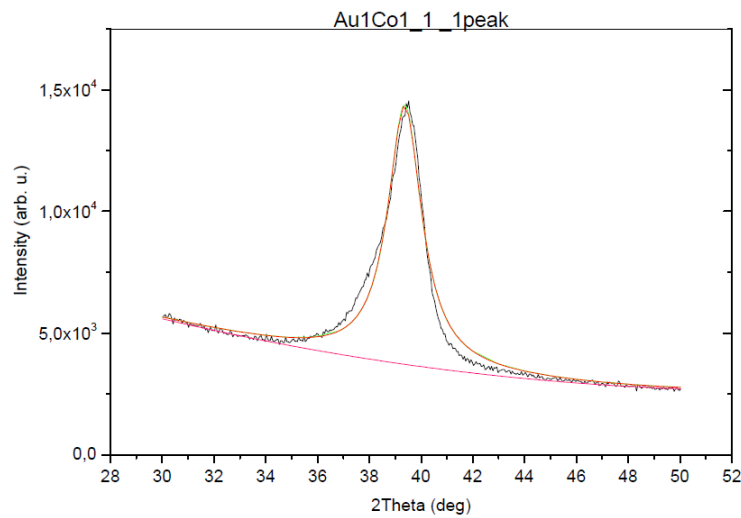


Figura 4.3: Picco di *Au1Co1_1*

E' necessario fare alcune considerazioni. Una prima riguarda lo spettro del campione con substrato di Co di Figura 4.2 che risulta avere un picco visibilmente meno intenso. Questo è legato ovviamente alla proprietà del cobalto stesso di avere un basso coefficiente di scattering dal momento che il suo valore di Z ($Z_{Co} = 27$) è molto inferiore a quello, ad esempio, dell' oro.

¹Full Width Half Maximum

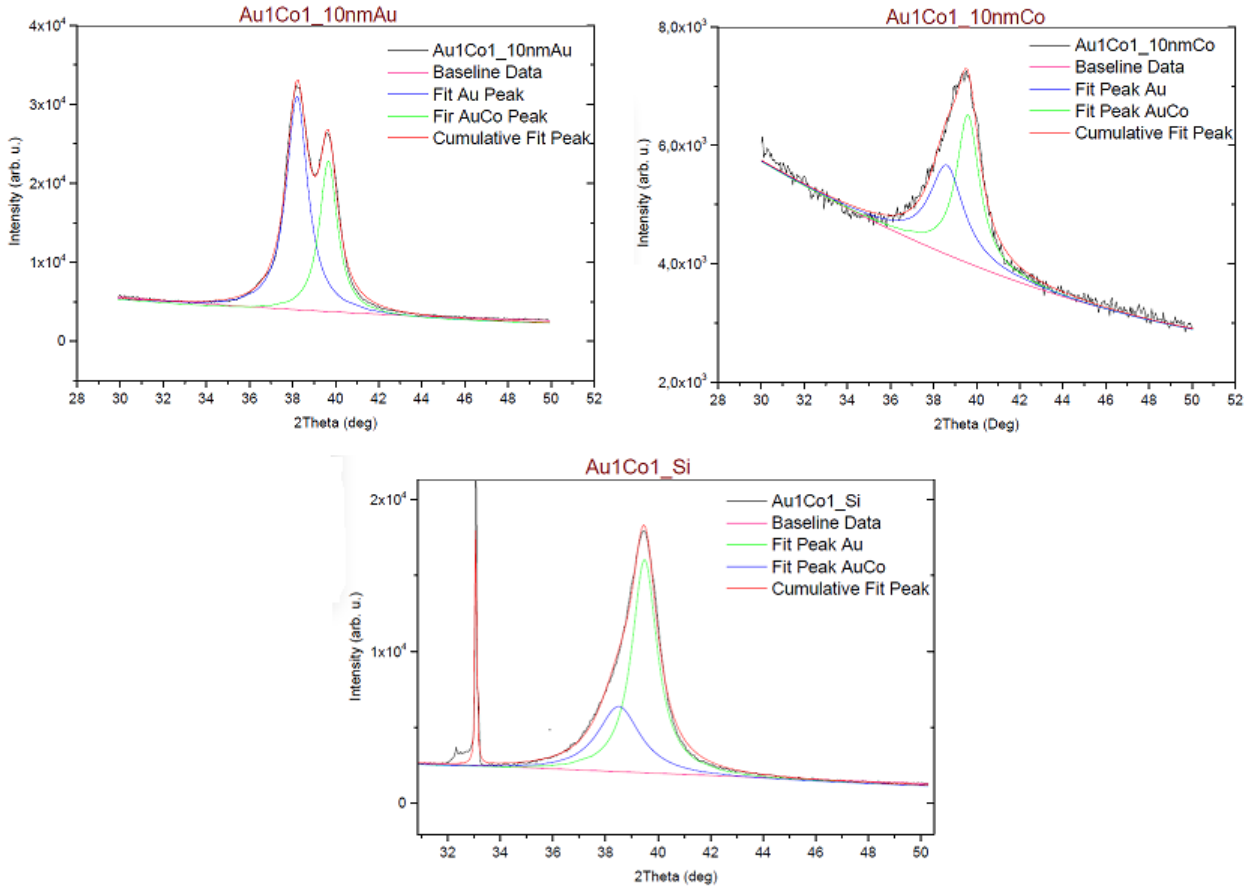


Figura 4.4: Fit dei campioni *Au1Co1_10nmAu*, *Au1Co1_10nmCo*, *Au1Co1_Si*

Una seconda considerazione riguarda il fatto che si osserva una orientazione preferenziale dei grani cristallini. Difatti una scansione più ampia dello spettri di diffrazione (in una regione $2\theta = 25^\circ - 85^\circ$) non mostra altri picchi oltre a quello riportato in figura. Non a caso sono stati acquisiti dati tra $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 55^\circ$.

Questo indica che esiste una famiglia di piani orientati parallelamente alla superficie del film. Ma allora dalla legge di Bragg è possibile ricavare la distanza interplanare d (riportata di seguito in tabella ²). ³

Campione	d_1 (Å)	d_2 (Å)
<i>Au1Co1_1</i>	$2,28 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	$2,27 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,01$
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	$2,28 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,01$
<i>Au1Co1_Si</i>	$2,28 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$

L'errore è dato dalla somma di quello casuale e di quello legato al particolare modello scelto. Difatti la scelta di un dato range per il fit, così come quello della funzione parabolica per il fondo influenza la stima del centroide. Quello che si osserva, provando a variare

²I dati a cui si riferiscono sono in appendice

³I d_1, d_2 sono relativi ai $2\theta_1, 2\theta_2$ rispettivamente.

l'intervallo di analisi e la funzione interpolante, è che il parametro reticolare cambia entro 1/100 dal valore riportato. L'errore relativo casuale è dell'ordine di 1/10000 e dunque il contributo all'errore totale è dato esclusivamente da quello sperimentale, che è riportato in tabella.

Ricordando che la letteratura suggerisce la fase fcc come fase della lega, e come questa sia la fase con cui cristallizza l'Au ed una di quelle in cui può cristallizzare il Co nanostrutturato [18], proviamo a interpretare il passo interplanare d come relativo alla famiglia dei piani (111). In tal caso dalla legge di Bragg è possibile dedurre il parametro della cella a sfruttando la seguente relazione valida nel caso di cella unitaria cubica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

Riportiamo quindi i risultati ottenuti⁴.

Campione	a_1 (Å)	a_2 (Å)	$Phase_1$	$Phase_2$
<i>Au1Co1_1</i>	$3,95 \pm 0,01$	$4,05 \pm 0,01$	0,67	0,33
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	$3,94 \pm 0,01$	$4,08 \pm 0,01$	0,38	0,62
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	$3,94 \pm 0,01$	$4,04 \pm 0,01$	0,53	0,47
<i>Au1Co1_Si</i>	$3,95 \pm 0,01$	$4,05 \pm 0,01$	0,66	0,34

Si ottengono in due valori di a . Il primo riportato nella colonna sinistra è più corto del parametro reticolare dell'Au, mentre il secondo è sì più corto, ma di poco. Confrontando i risultati ottenuti con quelli del lavoro [1] è ragionevole pensare che la fase con parametro reticolare di $\simeq 3,95$ Å sia della lega, mentre l'altra sia dell'oro. Ma il valore di a_{Au} è evidentemente ridotto rispetto al valore nominale di 4,07835 Å quando è nella lega, mentre "ritorna" al suo valore standard nel campione con substrato di Au stesso. Evidentemente anche il film di 10 nm di Au depositato ha come direzione preferenziale dei piani cristallografici la (111). Non sorprende che il parametro reticolare dell'Au nanostrutturato possa essere contratto rispetto alla corrispondente fase massiva dal momento che è noto che questo si può manifestare nel caso di film nanostrutturati [19].

Importante è il risultato riferito alla lega, dove non si evidenziano cambiamenti del parametro reticolare. Il valore di a rimane circa costante entro l'errore sperimentale e di conseguenza si può affermare che il layer su cui poggia la lega non ne cambia le caratteristiche strutturali.

Una ulteriore conferma viene dalla stima della dimensione dei grani cristallini ottenuta con la formula di **Debye-Scherrer**.

$$d_{crist.} = \frac{k\lambda}{\cos(\theta)\sqrt{FWHM^2 - c^2}} \quad (4.3)$$

Dove k è una costante che si riferisce al modello considerato per la forma dei cristalliti. In approssimazione di cristalli sferici $k = 0,89$. La formula porta un fattore correttivo c dovuto al fatto che il picco (o i picchi) che si osserva ha una larghezza che è legata sia alle dimensioni dei grani, ma anche alla risoluzione dell'apparato sperimentale. In

⁴ $Phase_1, Phase_2$ sono i rapporti tra l'area del picco a cui si riferiscono e l'area totale del segnale di diffrazione

generale il segnale di diffrazione sarà convoluto con la funzione che esprime la risoluzione sperimentale in esame e che, in questo, caso corrisponde a $c = 0,27^\circ$.

Dalla (4.3) si trovano i valori riportati nella seguente tabella.

Campione	$d_{crist. AuCo}$ (nm)	$d_{crist. Au}$ (nm)
<i>Au1Co1_1</i>	7 ± 1	4 ± 1
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	8 ± 1	7 ± 1
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	7 ± 1	4 ± 1
<i>Au1Co1_Si</i>	7 ± 1	4 ± 1

La dimensione dei cristalliti è quindi simile per tutti i film analizzati per la fase di lega. La fase di Au puro è caratterizzata da cristalli di dimensioni minori, fatta eccezione per il caso in cui la lega cresce sul substrato di 10 nm di oro. In questo caso la larghezza è dominata dal segnale di diffrazione di quest'ultimo. Ancora una volta è evidente come i film di Au e Co non abbiano portato ad evidenti cambiamenti della composizione del layer di Au-Co.

4.2.1 LEGGE DI VEGARD

La *Legge di Vegard* è una legge empirica approssimata e lineare che esprime il parametro reticolare di una soluzione solida A_xB_{1-x} come combinazione lineare dei parametri reticolari delle corrispondenti fasi pure, nell'ipotesi che queste abbiano la stessa struttura cristallina. Per la lega Au_xCo_{1-x} :

$$a_{Au1Co1} = xa_{Au} + (1 - x)a_{Co} \quad (4.4)$$

con x concentrazione di oro nella lega.

In realtà, sperimentalmente, si osservano delle deviazioni dalla formula sopra riportata. Ad esempio per la lega metastabile di AuCo sono state misurati i parametri reticolari al variare delle concentrazioni di Au_x e Co_{1-x} ed il risultato è riportato in Figura 4.2.1 [4]. Si vede che l'andamento non è lineare.

Usando le informazioni sperimentali della Figura 4.2.1 è stata ricavata la composizione della lega [4], riportata nella tabella seguente.

Campione	x
<i>Au1Co1_1</i>	$0,68 \pm 0,02$
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	$0,65 \pm 0,02$
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	$0,66 \pm 0,02$
<i>Au1Co1_Si</i>	$0,68 \pm 0,02$

Per i valori di a_{AuCo} ricavati per i vari campioni, si osserva che la lega è più ricca in Au rispetto alla composizione media del film⁵. D'altra parte la composizione della lega è la stessa in tutti i film (entro il $\approx 0,4\%$).

⁵Analisi sperimentali basate sulla Spettrometria di retrodiffusione alla Rutherford hanno mostrato che la composizione del film è $Au_{0,65}Co_{0,65}$

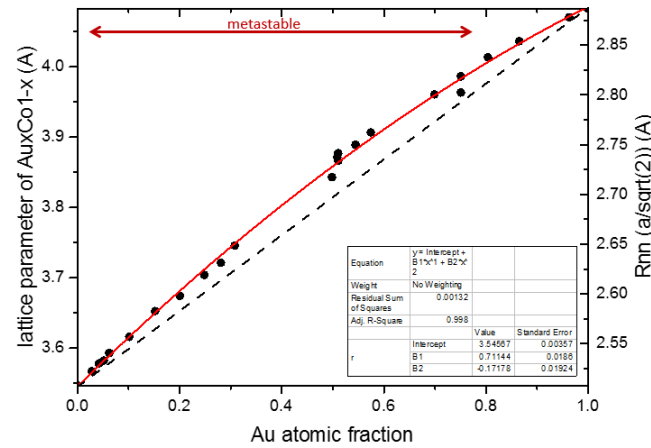


Figura 4.5: Legge di Vegard per la lega di Au-Co [4]

4.2.2 ANALISI FILM CON SPESSORI E COMPOSIZIONI DIFFERENTI

Per avere un confronto con il caso di film più spessi, e/o con rapporti differenti di oro e cobalto nella lega, si è ripercorsa l'analisi in modo analogo a quanto fatto nei paragrafi precedenti. In prima battuta sono stati studiati campioni nanostrutturati di spessore di circa 15 nm, ma con rapporti di Au e Co di 2:1, 1:2 ottenendo:

15 nm	a_{AuCo} (Å)	a_{Au} (Å)	Phase AuCo	Phase Au	x
<i>Au2Co1</i>	$4,00 \pm 0,01$	$4,04 \pm 0,01$	0,33	0,67	$0,80 \pm 0,02$
<i>Au1Co2</i>	$3,90 \pm 0,01$	$4,08 \pm 0,01$	0,44	0,56	$0,58 \pm 0,02$

La diversa proporzione di oro e cobalto comporta una variazione del parametro reticolare. Nello specifico una maggiore concentrazione di oro tende ad aumentarlo considerevolmente, in accordo con legge di Vegard sopra citata.

Ma il valore di a_{AuCo} ha anche una forte dipendenza dallo spessore del film. Si è giunti a questa conclusione analizzando campioni prodotti con spessori di 30 nm e 100nm con concentrazioni di Au e Co come nel caso precedente.

Campione	a_{AuCo} [30nm] (Å)	a_{AuCo} [100nm] (Å)	x [30nm]	x [100nm]
<i>Au1Co1</i>	$3,90 \pm 0,01$	$3,85 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,02$
<i>Au2Co1</i>	$4,00 \pm 0,01$	$3,98 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,02$
<i>Au1Co2</i>	$3,76 \pm 0,01$	$3,74 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$

A parità di spessore si osserva che il parametro reticolare dipende dalla composizione media del film, nello specifico è più grande quanto più il film è ricco in Au. Invece, a parità di composizione media del film⁶, il parametro reticolare dipende dallo spessore ed è più corto per spessori più grandi.

Questo manifesta una modifica della struttura dei nanocristalli nella direzione di crescita e questo può essere interpretato in due modi.

⁶Sempre misurata tramite RBS

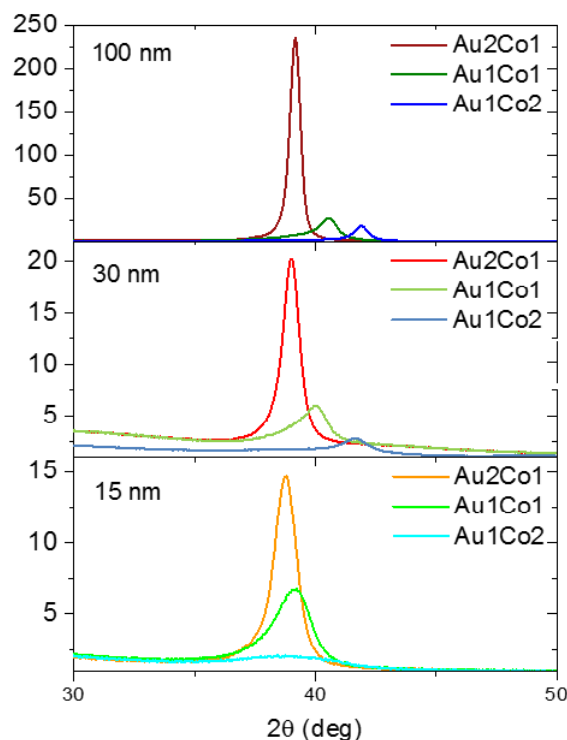


Figura 4.6: Diffrazione relativa ai film con spessori di 15nm, 30nm e 100nm con concentrazioni diverse di Au e Co

Usando la legge di Vegard il risultato ottenuto indicherebbe che, andando dal substrato verso la superficie, la lega diventa sempre meno ricca in Au (è in quest'ottica che è stato riportato il valore di x per ogni spessore).

Oppure i risultati ottenuti potrebbero indicare che esiste un campo di forze nel film che induce una deformazione dei nanocristalli nella direzione di crescita. Di questa possibilità, ancora in fase di verifica, sarà necessario tenere conto per future applicazioni.

4.3 ANALISI AD INCIDENZA RADENTE

Per valutare la presenza di strutture cristalline non preferenzialmente orientate, sono state condotte misure di diffrazione X in incidenza radente. L'angolo di incidenza è impostato a $0,8^\circ$, mentre la scansione ha come range $2\theta \in [25^\circ, 85^\circ]$.

In questo caso è stata usata una funzione esponenziale decrescente per il fondo, ed i grafici ottenuti sono stati confrontati con i valori standard dei picchi di diffrazione dell'oro, indicizzati secondo le riflessioni relative ad un reticolo FCC (vedi Figura 4.3 e Figura 4.3).

Innanzitutto si osservano numerosi picchi, segno che non tutti i nanocristalli sono orientati con i piani [111] perpendicolari alla superficie. D'altro canto però, è evidente come vi sia una direzione preferenziale di orientazione dei piani cristallini, messo in mostra dal diverso rapporto tra l'intensità del picco (111) e quello (220) se confrontati con i valori di riferimento. L'assenza del picco (200) tende a rafforzare questa ipotesi.

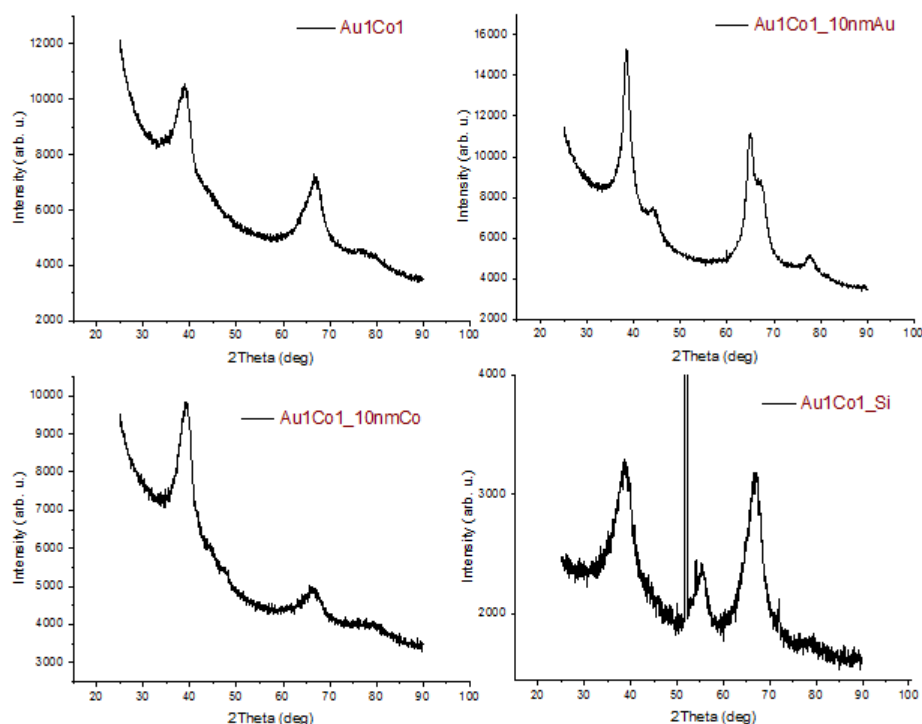
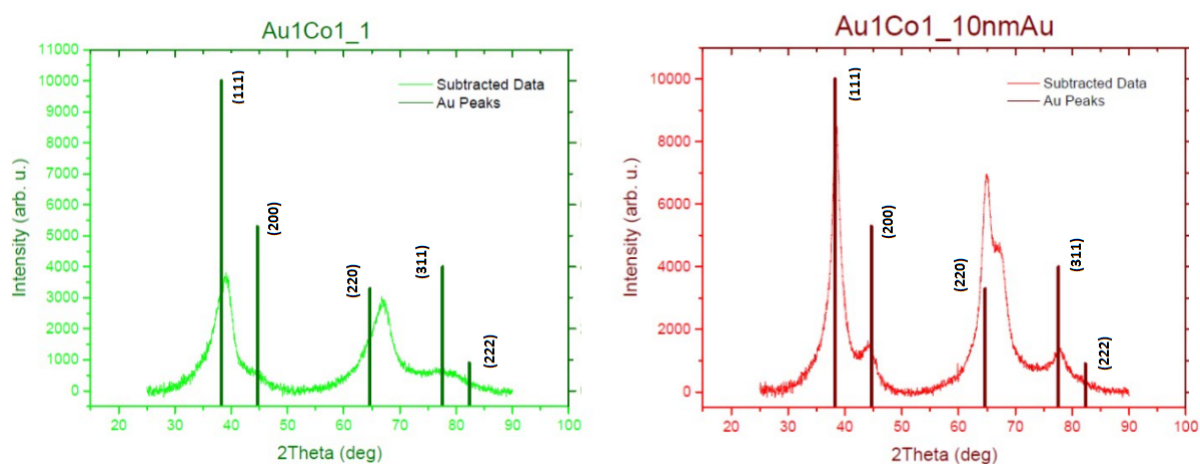


Figura 4.7: Spettri dei campioni in GIXRD

Figura 4.8: Confronto picchi nominali Au con gli spettri osservati nei campioni *Au1Co1_1* e *Au1Co1_10nmAu*

Sulla base dell'analisi ad incidenza radente è sarà possibile postulare un modello che rappresenti la struttura dei vari campioni. Ogni per ogni fit il vademecum è stato sempre quello di ridurre al minimo, ove possibile, il numero delle funzioni interpolanti. L'analisi del campione *Au1Co1_10nmCo* non è riportata.

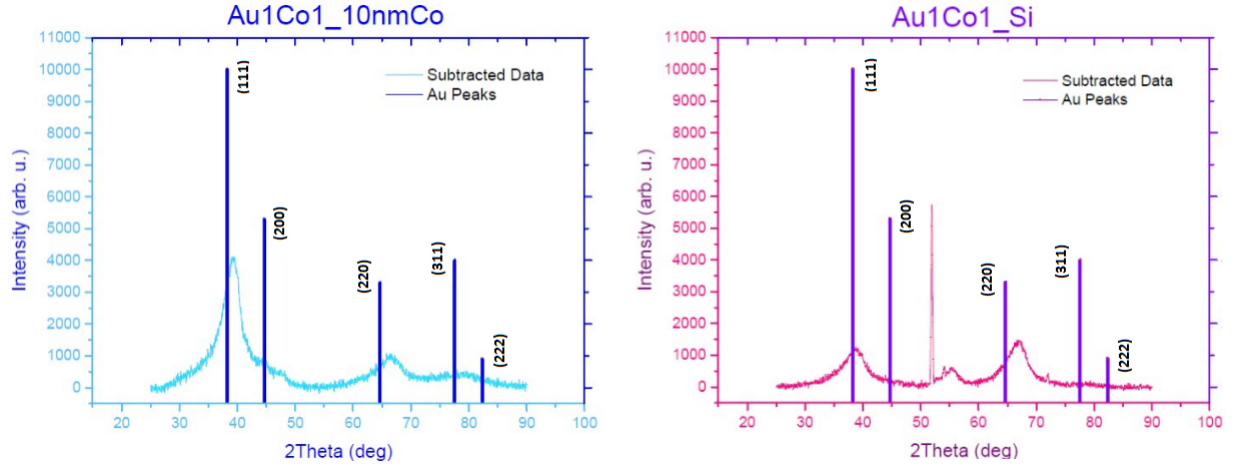


Figura 4.9: Confronto picchi nominali Au con gli spettri osservati nei campioni *Au1Co1_10nmCo* e *Au1Co1_Si*

CAMPIONE *Au1Co1_1*

I dati importanti sono ridotti nell'intervallo di 2θ che va da 25° a 70° circa, dal momento che il picco successivo è in realtà il risultato di molteplici contributi e quindi non è univocamente interpretabile.

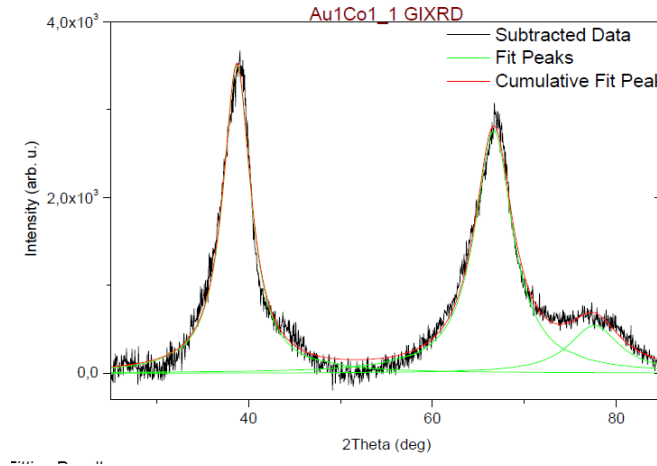


Figura 4.10: Spettro in GIXRD del campione *Au1Co1_1*

Allora dal fit sono stati ricavati i seguenti parametri reticolari:

<i>Au1Co1_1</i>	a (Å)
(111)	$4,03 \pm 0,01$
(220)	$3,97 \pm 0,01$

Vi è evidentemente un contributo al picco (111) dato dall'oro con a_{Au} prossimo a quello riscontrato nell'analisi in $\omega-2\theta$. E' chiaro poi come vi siano altri contributi minori,

soprattutto nell' intervallo tra $\simeq 43^\circ$ a $\simeq 50^\circ$, ma non è stato possibile interpretarli in modo quantitativo perchè meno intensi e soprattutto più dipendenti dalla procedura di rimozione del fondo.

La riflessione (220) in questo caso ha un contributo dato sicuramente dall' oro, anche se non è netto in quanto celato dalla larghezza del picco. Il segnale è comunque dato principalmente dalla lega, ma il parametro reticolare stavolta è sensibilmente più elevato.

Anche in questo caso sono stati calcolate le dimensioni dei cristalliti ed i risultati sono riportati nella tabella successiva.

<i>Au1Co1_1</i>	$d_{crist.}$ (nm)
(111)	2 ± 1
(220)	2 ± 1

In questo caso viene sondata la larghezza dei grani circa rispetto al piano di crescita del film. Dalla dimensione dei grani cristallini si evince che la lega di AuCo cresce in strutture colonnari larghe 2 nm ed alte 7 nm circa. La fase di Au manifesta invece un comportamento più isotropo dato che i cristalliti hanno dimensioni di 2×4 nm.

Au1Co1_Si

Questo caso è strettamente legato al precedente. Stavolta per l'analisi sono stati esclusi i picchi compresi tra 50° e 60° in quanto del Silicio.

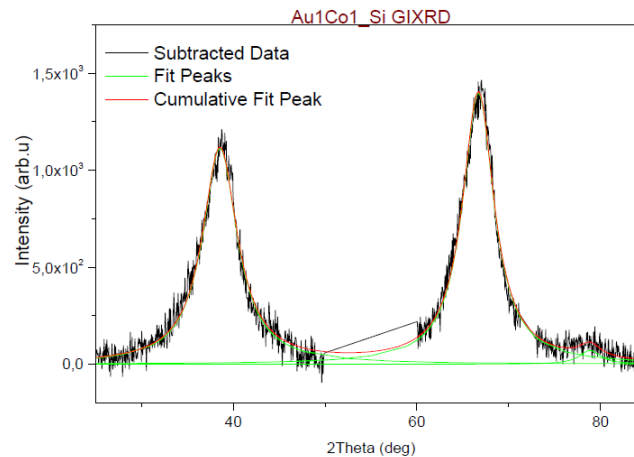


Figura 4.11: Spettro in GIXRD del campione *Au1Co1_Si*

I risultati sono riportati in tabella e conducono ad un'interpretazione analoga al caso precedente.

<i>Au1Co1_Si</i>	a Å
(111)	$4,05 \pm 0,01$
(220)	$3,97 \pm 0,01$

$Au1Co1_Si$	$d_{crist.}$ (nm)
(111)	2 ± 1
(220)	2 ± 1

$Au1Co1_10nmAu$

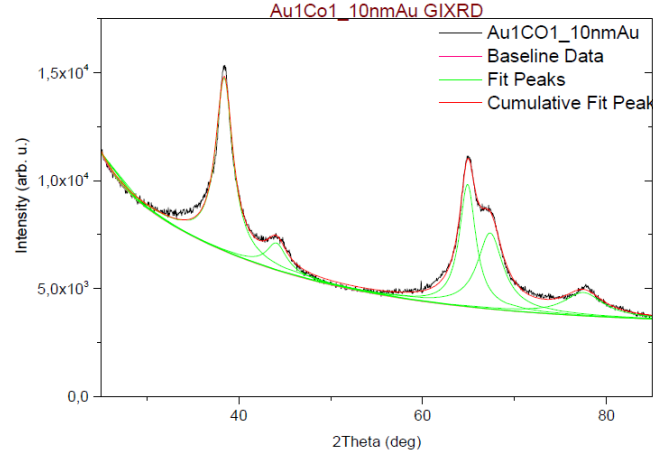


Figura 4.12: Spettro in GIXRD del campione $Au1Co1_10nmAu$

$Au1Co1_10nmAu$	a (Å)
(111)	$4,06 \pm 0,01$
(200)	$4,11 \pm 0,01$
(220) ₁	$4,06 \pm 0,01$
(220) ₂	$3,93 \pm 0,01$

Dal fit dei picchi di diffrazione si ritrovano due fasi, una dell'Au, di cui si osservano le riflessioni (111) e (220)₁ e la cui dimensione del parametro reticolare ha valore uguale a quello riscontrato nell'analisi in $\omega - 2\theta$. L'altra fase relativa al picco (220)₂ è della lega metastabile di AuCo con parametro reticolare, ancora una volta, uguale entro l'errore sperimentale a quello già misurato in precedenza.

Il picco (200) determina un valore di a di circa 4,11 Å che risulta essere maggiore di quello dell'Au nominale. Questa stima potrebbe essere compromessa dalla particolare scelta del fondo e della sua rimozione, visto che viene da un segnale la cui intensità è di molto minore rispetto alle altre riflessioni. Per questo motivo non se ne terrà conto nell'analisi che segue. Dalla legge di Debye-Scherrer si ottengono poi i risultati riportati nella seguente tabella:

$Au1Co1_10nmAu$	$d_{crist.}$ (nm)
(111)	2 ± 1
(220) ₁	4 ± 1
(220) ₂	2 ± 1

La larghezza dei grani cristallini in incidenza radente per la lega AuCo è in accordo con quanto già misurato con i substrati di SiO_2 amorfa e Si, confermando quindi la struttura colonnare.

I cristalliti di Au, responsabili dei picchi (111) e $(220)_1$, mostrano ancora una volta una struttura più isotropa rispetto a quella del film di AuCo. Inoltre non è da escludere che la larghezza di 4 nm del picco $(220)_1$ sia dovuta al substrato di Au depositato.

4.4 CONCLUSIONI

Per comprendere come il substrato su cui cresce il film di AuCo ne influenzi le proprietà strutturali, sono stati prodotti per sputtering 4 differenti campioni di 15 nm di spessore con substrati di SiO_2 amorfa, Si, Au, Co. L'analisi è stata condotta per diffrazione X con il Philips X'Pert Pro del Dipartimento di Fisica e Astronomia usando due configurazioni differenti: $\omega-2\theta$ e GIXRD. Nelle misure così acquisite il vettore di scattering $\Delta\mathbf{k}$, essendo costantemente perpendicolare alla superficie, permette di sondare la diffrazione dai piani reticolari paralleli ad essa. Con la GIXRD il vettore di scattering non ha sempre la stessa direzione rispetto alla superficie del campione e di conseguenza si sondano piani reticolari che non hanno una direzione definita con la superficie. L'analisi dei dati raccolti nelle due configurazioni mostra che vi è una forte crescita preferenziale del film con i piani (111) paralleli alla superficie.

I dati sono interpretabili come dovuti a due fasi distinte. La prima, di Au, risulta avere un parametro reticolare di poco contratto (meno dell'1%) rispetto al valore del corrispondente metallo massivo. La seconda fase è relativa ad un sistema con parametro reticolare intermedio tra quello dell' Au fcc e del Co fcc. Lo si può interpretare quindi come la presenza di una lega. Allora, applicando la legge di Vegard, è stato possibile evidenziare una maggiore concentrazione di Au rispetto alla composizione media del film. Il parametro reticolare della lega rimane costante entro l'errore per ciascuno dei substrati usati, segno questo che il substrato non ne influenza le caratteristiche strutturali.

E' stata poi condotta un'analisi sulla dimensione dei cristalliti per sondare altre eventuali caratteristiche strutturali dei film. Quello che è stato riscontrato è che la fase di lega AuCo ha una struttura colonnare con dimensioni tipicamente di circa $2 \times 7 \text{ nm}^2$ (Con 7 nm in direzione perpendicolare alla superficie del film e 2 nm nella direzione ad essa "parallela"). Invece i cristalli di Au sembrano essere più isotropi con valori di $2 \times 4 \text{ nm}^2$.

L'analisi sopra riportata per il parametro reticolare è stata poi ripetuta con campioni di spessore e composizione diversi; nello specifico sono stati caratterizzati film con spessori di 30 nm e 100 nm e con rapporti di Au e Co all' interno del film di 1:1, 1:2 e 2:1. Il risultato trovato è che questo dipende fortemente sia dallo spessore che dalla concentrazione.

Infatti aumentando lo spessore, a parità di concentrazione media del film, il parametro reticolare è più corto per spessori più grandi. E' possibile che questo sia una conseguenza di una possibile compressione/dilatazione a seguito di un campo di forze causato dal processo di crescita, ma solo analisi più' approfondite potranno confermare o meno questa ipotesi. Viceversa, a parità di spessore, si osserva che il parametro reticolare è più grande quanto più il film è ricco in Au. Questo indica che la composizione della lega può' essere modificata agendo sulla composizione del film.

APPENDICE

.0.1 DATI ANALISI $\omega - 2\theta$

Smaple	$Centroid_1$ [deg]	Error [deg]	$Centroid_2$ [deg]	Error [deg]
<i>Au1Co1_1</i>	39,52	0,01	38,46	0,05
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	39,669	0,004	38,214	0,003
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	39,60	0,02	38,6	0,1
<i>Au1Co1_Si</i>	39,49	0,01	38,5	0,1

Smaple	$FWHM_1$ [deg]	Error [deg]	$FWHM_2$ [deg]	Error [deg]
<i>Au1Co1_1</i>	1,19	0,02	2,0	0,1
<i>Au1Co1_Au10nm</i>	1,02	0,01	1,21	0,01
<i>Au1Co1_Co10nm</i>	1,3	0,1	1,9	0,1
<i>Au1Co1_Si</i>	1,18	0,03	2,0	0,1

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mattarello, Valentina (2014), *Au-Co Thin Films and Nanostructures for Magneto Plasmonics*.
- [2] Armelles G., Cebollada A., García-Martin A et.al. (2013) *Magnetoplasmonics: Combining magnetic and plasmonic functionalities*, Advanced Optical Materials, **vol.1**, **no. 1**:pp10-35. (Cited on pages 1-2)
- [3] Yang k., Clavero C., Skuza J et.al. (2010), *Surface Plasmon resonance and magnetooptical enhancement on Au-Co nanocomposite thin films*, Journal of Applied Physics **vol.107**, **no.10**
- [4] Okamoto H., Massalski T., Nishizawa T. et. al., (1985), *The Au-Co system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **vol. 6**, **no. 5**:pp.449-454
- [5] Dall' Armellina F. (2013), *Synthesis and characterization of niobium and zirconium based nanostructured coatings, deposited via dc and himps magnetron sputtering*.
- [6] Chapman B. (1980), *Glow Discharge Process:Sputtering and Plasma Etching*, Wiley-Interscience, New York
- [7] National Physical Laboratory website, SPutter Yeld Values, <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yeld-values>. Visited on September 28th, 2016.
- [8] Birkholtz M. , *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-Vch.
- [9] Kittel C. , *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons (2005).
- [10] Cullity B. (1978), *Element of X-Ray diffraction*, Addition-Wesley. Reading, MA.
- [11] Marder, M. P. (2010), *Condensed matter physics*, John Wiley & Sons.
- [12] Gursky H.,Schwartz D. 1974, *X-Ray Astronomy* R Giacconi, H Gursky eds., (Boston: D Reidel) **cap. 2**:pp 71-81; Aschenbach B. 1985, Rep Prog. Phys. **8**,579
- [13] Attwood D., (2007), *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation:Principles and Applications*,Cambridge University Press
- [14] National Institute of Standards and Technology, Attenuation Coefficients of Au and Co, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>. Visited on October 25th, 2016.

- [15] Davey WP (1925), *Precision Measurements of the lattice constants of twelve common metals*. Physical Review, **vol. 25, no. 6**:p 753.
- [16] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley, New York (1963),1,7-83.
- [17] A. Thompson, D. Attwood et. al, *X-ray data booklet*, Lawrence Berkley National Laboratory, Berkley (2009)
- [18] Sprouster, D.J.; Ridgway, M.C. (2012), *Ion Beam Formation and Modification of Cobalt Nanoparticles*, Appl. Sci. 2, 396-442.
- [19] C.Maurizio et al., (2011) *Enhancement of the Er³⁺ luminescence in Er-doped silica by few-atom metal aggregates*, Phys. Rev. B 83, 195430

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio di cuore la Prof. Chiara Maurizio per la disponibilità dimostrata in questi mesi, così come la Dott.ssa Valentina Mattarello per essersi svegliata all' alba per produrre i campioni. Infine ringrazio tutti coloro che vorrebbero leggere i loro nomi scritti qua... e pure quelli che non vorrebbero.